

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-233708

(P2002-233708A)

(43) 公開日 平成14年8月20日 (2002.8.20)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 0 1 D 21/01	1 0 7	B 0 1 D 21/01	1 0 7 Z 4 D 0 1 5
	1 1 1		1 1 1 4 D 0 5 9
C 0 2 F 11/14	Z A B	C 0 2 F 11/14	Z A B E

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-375472 (P2000-375472)

(22) 出願日 平成12年12月11日 (2000.12.11)

(71) 出願人 000142148

ハイモ株式会社

東京都品川区西五反田2丁目20番1号

(72) 発明者 前 敏行

東京都品川区西五反田2-20-1 第28興

和ビル ハイモ株式会社内

(72) 発明者 米本 亮介

東京都品川区西五反田2-20-1 第28興

和ビル ハイモ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 汚泥脱水剤及び汚泥脱水方法

(57) 【要約】

【課題】 ベルトプレス、あるいはフィルタープレスにより汚泥を脱水する場合、良好な浮水性と浮布剥離性を有する凝集状態を実現できる脱水剤を開発するため、アクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体とメタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体を含有する単量体混合物を重合することによって得た両性高分子を提供する。さらにその両性高分子を使用して、効率良く有機汚泥を脱水する方法をも提供する。

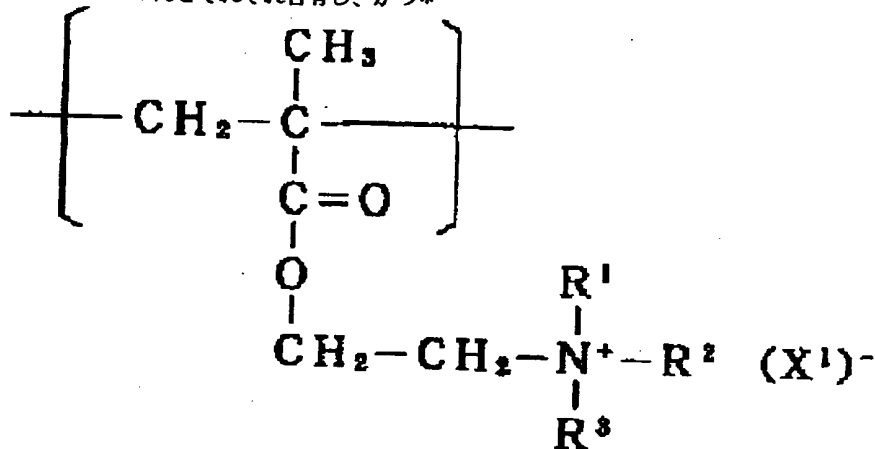
【解決手段】 アクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体単位、メタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体単位、(メタ)アクリル酸単位、アクリルアミド単位及び架橋剤単位をそれぞれ特定の割合で含有する両性高分子からなる汚泥脱水剤によって達成できる。また、汚泥pHを3以上、5未満に調節した後、該両性高分子を用いて脱水することにより効率良い脱水方法が達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表わされる構成単位5～30モル%、一般式(2)で表わされる構成単位10～50モル%、一般式(3)で表わされる構成単位5～20モル%、(メタ)アクリルアミド構成単位0～80モル%及び架橋性単量体構成単位が高分子全量に対し0.0001～0.02モル%をそれぞれ含有し、かつ*

*前記一般式(1)～(3)で表わされる構成単位のモル%をそれぞれa, b, cとすると、a, b, cが0.9>b/(a+b)であり、0.5>c/(a+b)の条件を満たす関係にあることを特徴とする両性高分子からなる汚泥脱水剤。

【化1】

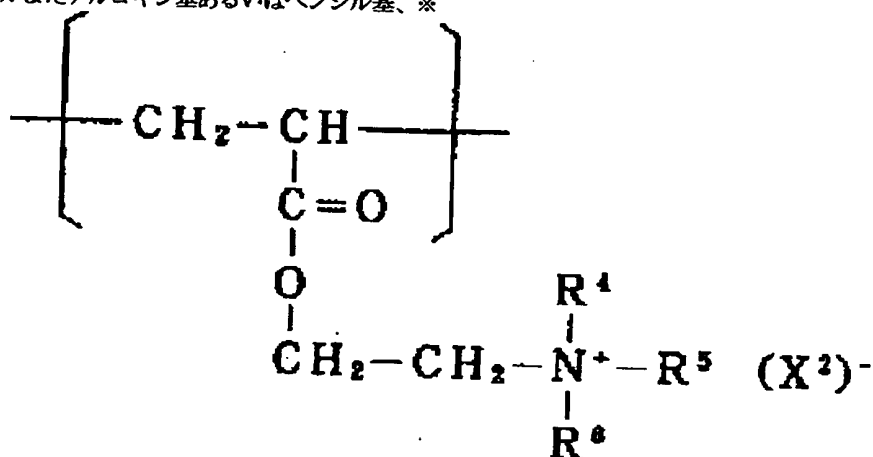


一般式(1)

R1、R2はメチルあるいはエチル基、R3は炭素数1～3のアルキルまたアルコキシ基あるいはベンジル基、※

※X1は陰イオンをそれぞれ表わす

【化2】

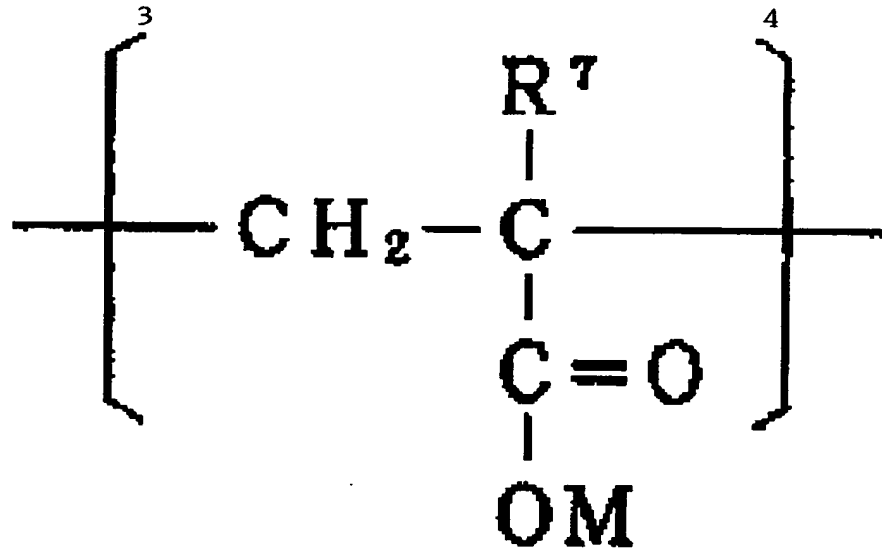


一般式(2)

R4、R5はメチルあるいはエチル基、R6は炭素数1～3のアルキルまたアルコキシ基あるいはベンジル基X★40

★2は陰イオンをそれぞれ表わす

【化3】



一般式(3)

R⁷は水素またはメチル基、Mは陽イオンをそれぞれ表わす

【請求項2】 前記両性高分子の重量平均分子量が20 20
0万～1500万であることを特徴とする請求項1に記載の汚泥脱水剤。

【請求項3】 前記両性高分子が、水に非混和性の有機溶剤と油溶性乳化剤存在下で、有機溶剤を連続相、両性高分子水溶液を非連続相とする油中水型エマルジョンからなることを特徴とする請求項1あるいは2に記載の汚泥脱水剤。

【請求項4】 有機汚泥に対し無機凝集剤を添加しpHを3以上、5未満に調整した後、請求項1～3に記載の両性高分子を添加、混合した後、脱水機により脱水する 30
ことを特徴とする汚泥の脱水方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は汚泥脱水剤及び汚泥脱水方法に関するものであり、詳しくは特定のカチオン性構成単位、アニオン性構成単位及びノニオン性構成単位を有する両性高分子からなる汚泥脱水剤と、有機汚泥に対し無機凝集剤を添加しpHを3以上、5未満に調整した後、前記の両性高分子を添加、混合した後、脱水機により脱水することからなる汚泥の脱水方法に関する。 40

【0002】

【従来の技術】従来、汚泥の脱水処理には、カチオン性高分子脱水剤が単独で使用されているが、近年、汚泥発生量の増加及び汚泥性状の悪化により、従来のカチオン性高分子脱水剤では、汚泥の処理量に限界があることや、脱水ケーキ含水率、SS回収率、ケーキのろ布からの剥離性などの点で処理状態は必ずしも満足できるものではなく、改善が求められている。これら従来のカチオン性高分子脱水剤の欠点を改良するために、両性高分子脱水剤が種々提案されているが、これらの両性高分子脱* 50

*水剤は必ずしも十分に満足しうるものではない。例えば、(1)三級アミノ基を有する両性高分子脱水剤(特開昭62-205112号公報)、(2)四級アンモニウム基を含む両性高分子脱水剤(特開昭53-149292号公報)、(3)三級と四級を含む両性高分子脱水剤(特開平3-18900号公報)などが開示されている。しかし、前記(1)の両性高分子脱水剤においては、従来のカチオン性高分子脱水剤に比べて凝集性に優れ、大きな凝集フロックを形成するものの、下水やし尿の消化汚泥などのpHの高い汚泥に対しては、三級アミノ基の解離状態の問題で著しく性能が低下してしまうことや、pHも含めて汚泥濃度などの汚泥性状変化に影響を受けやすく、安定した処理ができない上、粉末や溶液状態での製品の安定性の点で従来のカチオン性高分子脱水剤に比べて劣るなどの欠点がある。また、前記(2)の両性高分子脱水剤においては、三級アミノ基を含む両性高分子脱水剤に比べて、製品安定性が良好で、かつ従来のカチオン性高分子脱水剤に比べて凝集力はあるものの、必要添加量が多い、ケーキ含水率が高い、ろ布からのケーキの剥離性が悪いなど、改善すべき点が多い。一方、前記(3)の両性高分子脱水剤は、該(1)及び(2)の脱水剤が有する欠点は改善されているものの、必要添加量の点や、ケーキ含水率の点ではまだ満足できるレベルではなく、実用化に際しては改善が求められている。

【0003】こうした中で、両性高分子脱水剤の改良も進められている。例えばジアルキルアミノエチルアクリレートとジアルキルアミノエチルメタアクリレートのそれぞれ四級アンモニウム塩基を両方含有する両性高分子も提案されていて、特開平3-293100号公報は両方を含有し、特にメタクリレート1～5モル%を含有する両性高分子脱水剤が開示されている。また、特開平7-256299号公報は、メタクリレート含有率の高く、カチオン性基含有率の高い両性高分子脱水剤が開示

され、特開平7-256300号公報は、アクリレート含有率が高く、アニオン性基含有率の高い両性高分子脱水剤が開示されている。

【0004】さらに近年、分子中に架橋処理を施した両性高分子が幅広く検討されている。有機質汚泥をベルトプレスやフィルタープレスにより脱水する際、良好な剥離性を得るためには、こうした架橋高分子が効果を発揮する人が多い。重合反応的にみれば、メタクリレートはアクリレートに比べ反応性がやや低下していて、特に架橋剤を共存させ架橋処理を施した両性高分子を合成する場合には、メタクリレートは不利で、アクリレートのほうが重合反応も速やかに進むため、架橋反応が起き

【0005】

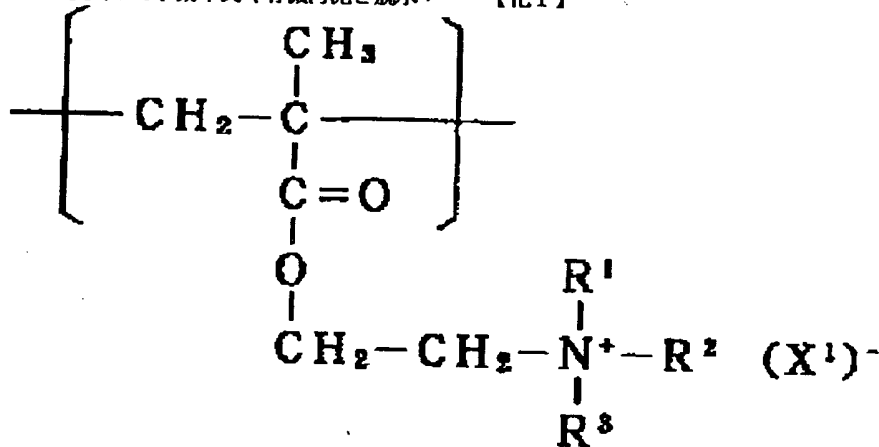
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ベルトプレス、あるいはフィルタープレス用汚泥脱水剤を開発するに際し、良好な滲水性と滲布剥離性を有する凝集状態を実現できる脱水剤を開発するため、架橋剤共存下でアクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体とメタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体からなるカチオン性基を有する分子内に架橋結合のある両性高分子を効率良く合成する重合方法を提供し、さらにその両性高分子脱水剤を使用して、効率良く有機汚泥を脱水*

*する方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、多官能性単量体とアニオン性単量体及びノニオン性単量体共存下で、メタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体とアクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体とを特定の割合で強重合することにより、効率良く分子内に架橋結合の存在する両性高分子を合成できることがわかり、以下の発明に達した。すなわち本発明の請求項1の発明は、下記一般式(1)で表わされる構成単位5〜30モル%、一般式(2)で表わされる構成単位10〜50モル%、一般式(3)で表わされる構成単位5〜20モル%、(メタ)アクリルアミド構成単位0〜80モル%及び架橋性単量体構成単位が高分子全量に対し0.0001〜0.02モル%をそれぞれ含有し、かつ前記一般式(1)〜(3)で表わされる構成単位のモル%をそれぞれa, b, cとすると、 a, b, c が $0.9 > b / (a + b)$ であり、 $0.5 > c / (a + b)$ の条件を満たす関係にあることを特徴とする両性高分子からなる汚泥脱水剤である。

【化1】

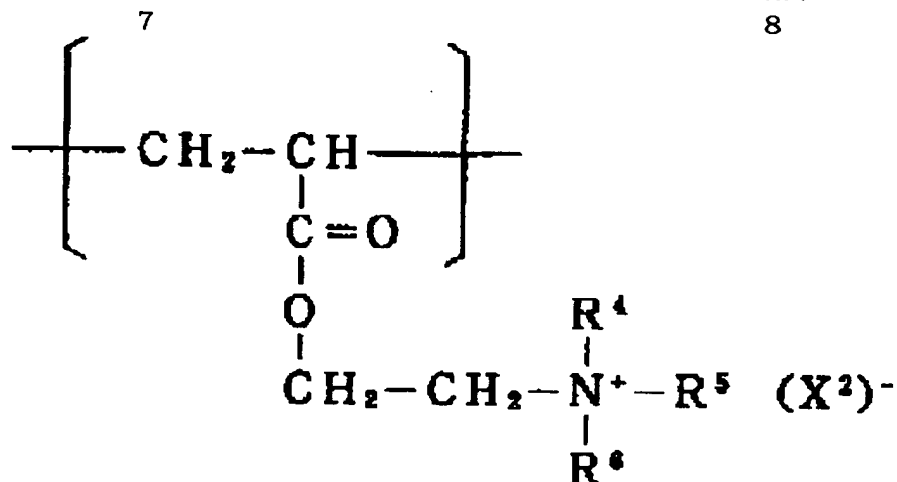


一般式(1)

R¹、R²はメチルあるいはエチル基、R³は炭素数1〜3のアルキルまたアルコキシ基あるいはベンジル基、※

※X¹は陰イオンをそれぞれ表わす

【化2】

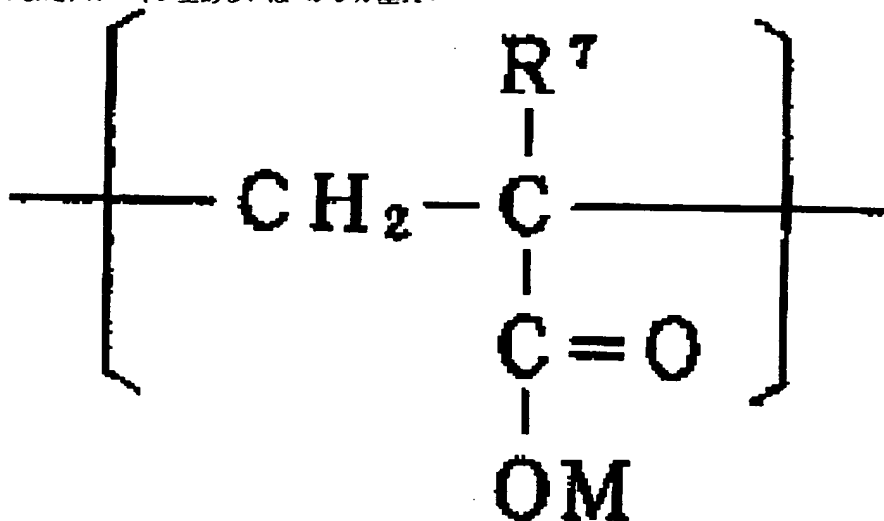


一般式(2)

R4、R5はメチルあるいはエチル基、R6は炭素数1～3のアルキルまたアルコキシ基あるいはベンジル基X*

* 2は陰イオンをそれぞれ表わす

【化3】



一般式(3)

R7は水素またはメチル基、Mは陽イオンをそれぞれ表わす

【0007】請求項2の発明は、分子の重量平均分子量が200万～1500万であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載の汚泥脱水剤である。

【0008】請求項3の発明は、前記両性高分子が、水に非混和性の有機溶剤と油性乳化剤存在下で、有機溶剤を連続相、両性高分子水溶液を非連続相とする油中水型エマルジョンからなることを特徴とする請求項1～3に記載の汚泥脱水剤である。

【0009】請求項4の発明は、有機汚泥に対し無機凝集剤を添加しpHを3以上、5未満に調整した後、請求項1～3に記載の両性高分子を添加、混合した後、脱水機により脱水することを特徴とする汚泥の脱水方法である。

【0010】

※【発明の実施の形態】本発明の多官能性単量体とアニオン性単量体及びノニオン性単量体共存下で、メタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体とアクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体とを特定の割合で重合することにより合成される両性高分子は、具体的には以下のような操作により合成することができる。すなわち、多官能性単量体、アニオン性単量体、ノニオン性単量体、メタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体及びアクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体が共存する水溶液を調製し、pHを2～5にした後、公知の重合法で重合する。重合法としては、水溶液重合、油中水型エマルジョン重合、油中水型分散重合、塩水中分散重合などによって重合した後、水溶液、分散液、エマルジョンあるいは粉末など任意の製品形態にすることができる。最も好ましい形態としては、乾燥工程が不要であり、濃度を高められ、溶解時間も短い油中水型エマルジョン重合品が適している。

※50

【0011】油中水型高分子エマルジョンの製造方法としては、カチオン性単量体、あるいはカチオン性単量体と共重合可能な単量体からなる単量体混合物を水、少なくとも水と非混和性の炭化水素からなる油状物質、油中水型エマルジョンを形成するに有効な量とHLBを有する少なくとも一種の界面活性剤を混合し、強攪拌し油中水型エマルジョンを形成させた後、重合することにより合成する。

【0012】分散媒として使用する炭化水素からなる油状物質の例としては、パラフィン類あるいは灯油、軽油、中油などの鉱油、あるいはこれらと実質的に同じ範囲の沸点や粘度などの特性を有する炭化水素系合成油、あるいはこれらの混合物があげられる。

【0013】油中水型エマルジョンを形成するに有効な量とHLBを有する少なくとも一種の界面活性剤の例としては、HLB3~11のノニオン性界面活性剤であり、その具体例としては、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテートなどがあげられる。これら界面活性剤の添加量としては、油中水型エマルジョン全量に対して0.5~10重量%であり、好ましくは1~5重量%である。

【0014】重合後は、転相剤と呼ばれる親水性界面化剤を添加して油の膜で被われたエマルジョン粒子が水になじみ易くし、中の水溶性高分子が溶解しやすくする処理を行い、水で希釈しそれぞれの用途に用いる。親水性界面化剤の例としては、カチオン性界面化剤やHLB9~15のノニオン性界面化剤であり、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系などである。

【0015】重合濃度としては、水溶液重合ならば8~15重量%であり、好ましくは10~12重量%であり、油中水型エマルジョン重合あるいは油中水型分散重合なら20~50重量%であり、好ましくは25~40重量%であり、塩水中分散重合なら15~35重量%、好ましくは20~30重量%である。重合温度としては、0~80℃であり、好ましくは20~50℃、最も好ましくは20~40℃であり、単量体の組成、重合法、開始剤の選択によって適宜重合温度を設定する。

【0016】使用するメタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の例としては、メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩、メタクロイルオキシエチルトリエチルアンモニウム塩、メタクロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウム塩、メタクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム塩などが上げられる。また、アクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の例としては、アクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩、アクロイルオキシエチルトリエチルアンモニウム塩、アクロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウム塩、アクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム塩などが上げられる。ノニオン性単量体の例としては、アクリルアミドあるいはメタアクリル

アミドである。更にアニオン性単量体の例としては、アクリル酸あるいはメタアクリル酸である。

【0017】最も重要なメタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体とアクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の比率について説明すると、本発明の特徴としてアクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の比率を高めることである。従来、ベルトプレスなどの脱水には、二重結合にメチル基が結合して疎水性がやや高まったメタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体が、脱水ケーキの含水率が低下し、有用であるとされ、メタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体とアクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の両方を含有する両性高分子においても、メタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体を多く共重合する傾向があった。しかし、単にメタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の比率を増加しただけでは解決できない汚泥がある。その場合、架橋結合の導入など検討されてきた。メタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体は、アクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体に比べ、重合反応性がやや低下し、そのため架橋剤を共存しても効率良く架橋結合が導入できない場合が多かった。

【0018】そのため、本発明においてはアクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の比率を多くする。すなわちメタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の構成単位をaモル%で表わし、アクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の構成単位をbモル%で表わすと、aが5~20、bが20~40である。また、両者の比率は $1 < b / (a + b) < 0.5$ である。さらにこのとき、アニオン性単量体の構成単位をcモル%とすると、cは5~20であり、アニオン性単量体構成単位とカチオン性単量体の構成単位合計のモル%との比率は、 $0.5 > c / (a + b) > 0.1$ である。

【0019】本発明の両性高分子を合成する場合使用する重合開始剤は、ラジカル重合開始剤を用いる。その例としてアゾ系、過酸化物系、レドックス系いずれでも重合することが可能である。油溶性アゾ系開始剤の例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などがあげられ、水混溶性溶剤に溶解し添加する。水溶性アゾ系開始剤の例としては、2, 2'-アゾビス(アミノプロパン)二塩化水素化物、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩化水素化物、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)などがあげられる。またレドックス系の例としては、ペルオキシ二硫酸アンモニウムあるいはカリウムと亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、トリメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどとの組み

合わせがあげられる。さらに過酸化物の例としては、ペルオクソ二硫酸アンモニウム、過酸化水素、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、サクシニックペルオキシド、ヘプチルペルオキシド、2-エチルヘキサノエートなどをあげることができる。

【0020】使用する架橋剤は、N、N-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの多不飽和単量体、あるいはN、N-ジメチルアクリルアミドあるいはN、N-ジエチルアクリルアミドなどの熱架橋性単量体である。これら架橋剤の両性高分子中での含有量は、全高分子構成単位に対して0.0001~0.02モル%であり、好ましくは0.0001~0.002モル%である。0.0001モル%未満では、脱水剤として架橋の効果が発現しにくく、0.02モル%より高いと高分子がゲル化など水不溶性になりやすく使用できない。

【0021】架橋剤による高分子が架橋した物性の変化を表わす指標としては、高分子純分0.5%濃度、1規定食塩水中における回転粘度計で測定した粘性による。本発明の場合、他の重合条件がすべて同様で架橋剤無添加時を基準として、架橋剤を全単量体に0.0001モル%添加すると、前記粘度が20%低下する。架橋剤の添加量が0.00005モル%であると、前記粘度は5~10%しか低下しない。添加量が0.0002~0.001モル%では前記粘度は20~50%低下する。また、架橋剤が0.02モル%より多いとゲル化、不溶化が起こりやすい。しかし、この添加量は一つの目安であり、重合条件によって変化する。従って、重合条件によって適宜添加量を適性に決めることが必要である。

【0022】本発明の両性高分子からなる汚泥脱水剤の分子量としては、重量平均分子量として200万~1500万であり、好ましくは300万~1000万である。200万未満では、凝集性が不足し、脱水不良となり、1500万より高いと粘性が増加し過ぎ、分散性が悪くなり脱水性能が低下する。

【0023】適用可能な汚泥は、製紙排水、化学工業排水、食品工業排水などの生物処理したときに発生する余剰汚泥、あるいは都市下水の生汚泥、混合生汚泥、余剰汚泥、消化汚泥などの有機汚泥であるが、最も適する汚泥は、食品工業排水の生物処理汚泥である。

【0024】前記汚泥は、本発明の架橋性単量体、アクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体、メタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体、(メタ)アクリル酸及びアクリルアミドからなる両性高分子単独でも処理可能であるが、無機凝集剤を併用するとさらに効果が発現し、効率的な汚泥脱水が実施できる。無機凝集剤の例としては、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄、ポリ塩化アルミニウム、ポリ塩化鉄などがあげられ、これら

無機凝集剤を先に汚泥に添加、混合後、本発明の両性高分子を添加混合し、脱水機に送る。無機凝集剤の添加量としては、汚泥固形分に対し重量で500ppm~10000ppm程度であり、好ましくは1000~5000ppmである。

【0025】また、本発明の汚泥処理方法は、汚泥のpHを5未満に調節して両性高分子からなる汚泥脱水剤を添加する。上記無機凝集剤を添加すると汚泥pHが低下してくる傾向があるが、低下しない場合は、有機あるいは無機酸を添加してpHを下げると効率的である。また、本発明の両性高分子の添加量は、汚泥固形分に対し重量で0.1~1.0%であり、好ましくは0.2~0.5%である。本発明の汚泥脱水剤及び汚泥脱水方法は、脱水機はベルトプレス、スクリュープレス、フィルタープレスなどに適用できるが、特にベルトプレスに適している。

【0026】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【0027】(合成例-1) 攪拌機および温度制御装置を備えた反応槽に沸点190°Cないし230°Cのイソパラフィン126.0gにソルビタンモノオレート6.0g及びポリリシノール酸/ポリオキシエチレンブロック共重合体0.6gを仕込み溶解させた。別に脱イオン水83.2gとアクリル酸(AACと略記)60%水溶液23.6gを混合し、これを35%水酸化ナトリウム水溶液22.4gで当量中和した。中和後、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物(以下DMQと略記)80%水溶液126.7g、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物(以下DMCと略記)80%水溶液34.0g、アクリルアミド(AAMと略記)50%水溶液65.1g及びN、N-メチレンビスアクリルアミド(MBAと略記)0.1%水溶液0.5gを混合し溶解させ、pHを4.01に調節し、油と水溶液を混合し、ホモジナイザーにて1000rpmで15分間攪拌乳化した。この時の単量体組成は、DMQ/DMC/AAC/AAM=40/10/15/35(モル%)、また全単量体に対しMBAは0.00025モル%である。

【0028】得られたエマルジョンにイソプロピルアルコール10%水溶液0.55g(対単量体0.025重量%)を加え、単量体溶液の温度を25~28°Cに保ち、窒素置換を30分行った後、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩化水素化物の10%水溶液0.35g(対単量体0.02重量%)を加え、重合反応を開始させた。反応温度を26±2°Cで8時間重合させ反応を完結させた。重合後、生成した油中水型エマルジョンに転相剤としてポリオキシエチレントリデシルエーテル10.

0g(対液2.0重量%)を添加混合して試験に供する試料(試料-1)とした。また静的光散乱法による分子量測定器(大塚電子製DLS-7000)によって重量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。

【0029】(合成例2)合成例1と同様な操作により、それぞれDMQ/DMC/AAC/AAM=30/20/15/35(試料-2)、45/15/20/20(試料-3)、55/25/20/0(試料-4)、10/5/5/80(試料-5)(いずれもモル%)からなる組成の油中水型両性高分子エマルジョンを合成した。結果を表1に示す。

【0030】(比較合成例)N,N-メチレンビスアクリルアミドを添加しないで重合した他は、合成例1と同様な操作により、比較-1~比較-5を合成した。

【0031】

【実施例1~5】都市下水混合生汚泥(pH6.89、全ss分40、300mg/L)200mLをポリビーカーに採取し、ポリ塩化第二鉄を対汚泥固形分2300ppm添加しビーカー移し変え攪拌5回行った。この時の汚泥pHは、4.72であった。次ぎに表1の本発明における両性高分子、試料-1~試料-5を対汚泥固形分4000ppm添加し、ビーカー移し変え攪拌10回行った後、T-1179Lの沪布(ナイロン製)により沪過し、45秒後の沪液量を測定した。また沪過した汚泥をプレス圧2Kg/m²で1分間脱水する。その後、沪布剥離性とケーキ自己支持性(脱水ケーキの硬さ、含水率と関係)を目視によりチェックし、ケーキ含水率(105℃で20hr乾燥)を測定した。結果を表2に示す。

【0032】

【比較例1~9】表2の比較合成例の試料、比較-1~*

30 【0035】

【表1】

試料名	DMC	DMQ	AAC	AAM	b/(a+b)	c/(a+b)	分子量	粘度	比較値
試料-1	10	40	15	35	0.8	0.3	780	95	0.78
試料-2	20	30	15	35	0.6	0.3	570	76	0.70
試料-3	15	45	20	20	0.75	0.33	700	117	0.65
試料-4	25	55	20	0	0.89	0.25	810	88	0.75
試料-5	5	10	5	80	0.87	0.33	670	125	0.80
比較-1	10	40	15	35	0.8	0.3	715	125	1.0
比較-2	20	30	15	35	0.6	0.3	490	109	1.0
比較-3	15	45	20	20	0.75	0.33	650	180	1.0
比較-4	25	55	20	0	0.89	0.25	680	117	1.0
比較-5	5	10	5	80	0.87	0.33	600	208	1.0

DMC:メタアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物

DMQ:アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物

AAC:アクリル酸、AAM:アクリルアミド、※

*比較-5の両性高分子を用いた試験、また、無機凝集剤を併用しないで試料-1、試料-3のみをそれぞれ用いた試験、さらに無機凝集剤の添加量を体汚泥固形分1200ppm添加し、汚泥のpHを6.20に調節し、試料-1、試料-3を添加した試験を実施例1~5と同様な試験操作により行った。結果を表2に示す。

【0033】

【実施例6~10】食品加工廃水余剰汚泥(pH6.65、全ss24、000mg/mL)200mLをポリビーカーに採取し、ポリ塩化第二鉄を対汚泥固形分1600ppm添加しビーカー移し変え攪拌5回行った。この時の汚泥pHは、4.22であった。次ぎに表1の本発明における両性高分子、試料-1~試料-5を対汚泥固形分5000ppm添加し、ビーカー移し変え攪拌10回行った後、T-1179Lの沪布(ナイロン製)により沪過し、45秒後の沪液量を測定した。また沪過した汚泥をプレス圧2Kg/m²で1分間脱水する。その後、沪布剥離性とケーキ自己支持性(脱水ケーキの硬さ、含水率と関係)を目視によりチェックし、ケーキ含水率(105℃で20hr乾燥)を測定した。結果を表3に示す。

【0034】

【比較例10~18】表2の比較合成例の試料、比較-1~比較-5の両性高分子を用いた試験、また、無機凝集剤を併用しないで試料-3、試料-5のみをそれぞれ用いた試験、さらに無機凝集剤の添加量を体汚泥固形分700ppm添加し、汚泥のpHを6.10に調節し、試料-3、試料-5を添加した試験を実施例11~20と同様な試験操作により行った。結果を表3に示す。

【0035】

※分子量:単位は万、液性状;EM:油中水型エマルジョン、AQ:水溶液

【0036】

【表2】

実施例	試料名-1	無機凝集剤	45 秒後 濾液量	濾布剥離性	ケーキ支持性	ケーキ含水率
1	試料-1	2300	148	○	○	76.2
2	試料-2	2300	142	○	○	76.7
3	試料-3	2300	150	○	○	76.0
4	試料-4	2300	145	○	○	76.3
5	試料-5	2300	140	○	○	76.8
比較例						
1	比較-1	2300	124	△	△	78.5
2	比較-2	2300	135	△	△	77.9
3	比較-3	2300	130	△	△	78.0
4	比較-4	2300	120	×	×	79.1
5	比較-5	2300	120	×	×	78.6
6	比較-1	無添加	110	×	×	79.5
7	比較-3	無添加	115	×	×	79.2
8	比較-1	1200	125	△	△	78.5
9	比較-3	1200	125	△	△	78.2

無機凝集剤添加量：ppm (対汚泥固形分)

*【0037】

濾液量：mL、ケーキ含水率：重量%、

*【表3】

実施例	試料名-1	無機凝集剤	45 秒後 濾液量	濾布剥離性	ケーキ支持性	ケーキ含水率
6	試料-1	1800	165	○	○	78.3
7	試料-2	1800	160	○	○	78.0
8	試料-3	1800	168	○	○	77.9
9	試料-4	1800	163	○	○	78.4
10	試料-5	1800	157	○	○	78.5
比較例						
10	比較-1	1800	133	×	×	80.2
11	比較-2	1800	140	×	×	80.5
12	比較-3	1800	140	×	×	80.8
13	比較-4	1800	135	×	×	80.1
14	比較-5	1800	130	×	×	80.4
15	比較-3	無添加	123	×	×	81.6
16	比較-5	無添加	127	×	×	81.9
17	比較-3	700	140	△	△	79.7
18	比較-5	700	146	△	△	79.5

濾液量：mL、ケーキ含水率：重量%、

※ ※無機凝集剤添加量：ppm (対汚泥固形分)

【手続補正書】

【提出日】平成12年12月14日(2000. 12. 14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

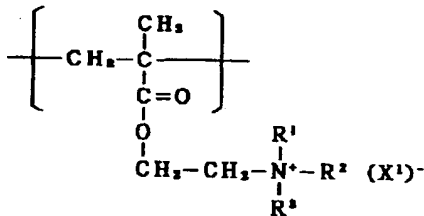
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表わされる構成単位5～30モル%、一般式(2)で表わされる構成単位10～50モル%、一般式(3)で表わされる構成単位5～20モル%、(メタ)アクリルアミド構成単位0～80モル%及び架橋性単量体構成単位が高分子全量に対し0.0001～0.02モル%をそれぞれ含有し、かつ前記一般式(1)～(3)で表わされる構成単位のモル%をそれぞれa, b, cとすると、 a, b, c が $0.9 > b / (a + b) > 0.5$ であり、 $0.5 > c / (a + b) > 0.1$ の条件を満たす関係にあることを特徴とする両性高分子からなる汚泥脱水剤。

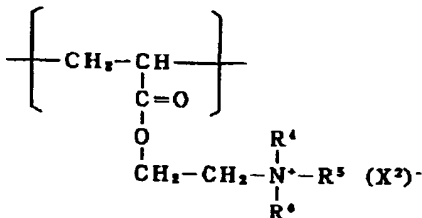
【化1】



一般式(1)

R¹、R²はメチルあるいはエチル基、R³は炭素数1～3のアルキルまたアルコキシ基あるいはベンジル基、X¹は陰イオンをそれぞれ表わす

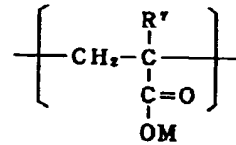
【化2】



一般式(2)

R⁴、R⁵はメチルあるいはエチル基、R⁶は炭素数1～3のアルキルまたアルコキシ基あるいはベンジル基、X²は陰イオンをそれぞれ表わす

【化3】



一般式(3)

R⁷は水素またはメチル基、Mは陽イオンをそれぞれ表わす

【請求項2】 前記両性高分子の重量平均分子量が200万～1500万であることを特徴とする請求項1に記載の汚泥脱水剤。

【請求項3】 前記両性高分子が、水に非混和性の有機溶剤と油溶性乳化剤存在下で、有機溶剤を連続相、両性高分子水溶液を非連続相とする油中水型エマルジョンからなることを特徴とする請求項1あるいは2に記載の汚泥脱水剤。

【請求項4】 有機汚泥に対し無機凝集剤を添加しpHを3以上、5未満に調整した後、請求項1～3に記載の両性高分子を添加、混合した後、脱水機により脱水することを特徴とする汚泥の脱水方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

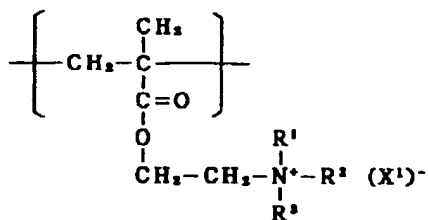
【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、多官能性単量体とアニオン性単量体及びノニオン性単量体共存下で、メタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体とアクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体とを特定の割合で強重合することにより、効率良く分子内に架橋結合の存在する両性高分子を合成できることがわかり、以下の発明に達した。すなわち本発明の請求項1の発明は、下記一般式(1)で表わされる構成単位5～30モル%、一般式(2)で表わされる構成単位10～50モル%、一般式(3)で表わされる構成単位5～20モル%、(メタ)アクリルアミド構成単位0～80モル%及び架橋性単量体構成単位が高分子全量に対し0.0001～0.02モル%をそれぞれ含有し、かつ前記一般式(1)～(3)で表わされる構成単位のモル%をそれぞれa, b, cとすると、 a, b, c が $0.9 > b / (a + b) > 0.5$ であり、 $0.5 > c / (a + b) > 0.1$ の条件を満たす関係にあることを特徴とする両性高分子からなる汚泥脱水剤である。

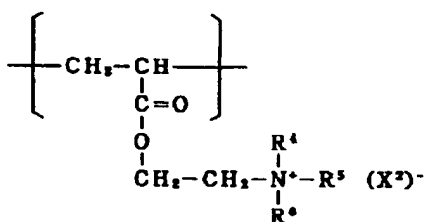
【化1】



一般式(1)

R¹、R²はメチルあるいはエチル基、R³は炭素数1～3のアルキルまたアルコキシ基あるいはベンジル基、X¹は陰イオンをそれぞれ表わす

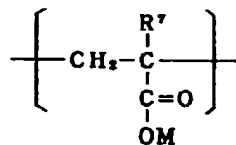
【化2】



一般式(2)

R⁴、R⁵はメチルあるいはエチル基、R⁶は炭素数1～3のアルキルまたアルコキシ基あるいはベンジル基、X²は陰イオンをそれぞれ表わす

【化3】



一般式(3)

R⁷は水素またはメチル基、Mは陽イオンをそれぞれ表わす

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】そのため、本発明においてはアクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の比率を多くする。すなわちメタクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の構成単位をaモル%で表わし、アクリレート系四級アンモニウム塩基含有単量体の構成単位をbモル%で表わすと、aが5～20、bが20～40である。また、両者の比率は $0.9 > b / (a + b) > 0.5$ である。さらにこのとき、アニオン性単量体の構成単位をcモル%とすると、cは5～20であり、アニオン性単量体構成単位とカチオン性単量体の構成単位合計のモル%との比率は、 $0.5 > c / (a + b) > 0.1$ である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D015 BA02 BA09 BB12 CA02 CA12
DA04 DA05 DA13 DB02 DB12
DC06 EA13 EA39 FA19
4D059 AA05 BE08 BE16 BE26 BE55
BE56 BE60 BE61 BF12 DA16
DA17 DA24 DB26 DB28

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-233708

(43)Date of publication of application : 20.08.2002

(51)Int.Cl.

B01D 21/01
C02F 11/14

(21)Application number : 2000-375472

(71)Applicant : HYMO CORP

(22)Date of filing : 11.12.2000

(72)Inventor : MAE TOSHIYUKI

YONEMOTO RYOSUKE

(54) SLUDGE DEHYDRATION AGENT AND SLUDGE DEHYDRATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an amphoteric polymer, which is obtained by polymerizing a monomer mixture containing an acrylate type quaternary ammonium base-containing monomer and a methacrylate type quaternary ammonium base-containing monomer, in order to develop a dehydration agent capable of realizing a flocculated state having good water filterability and filter cloth peelability when sludge is dehydrated by a belt press or a filter press, and to also provide a method for efficiently dehydrating organic sludge using the amphoteric polymer.

SOLUTION: The dehydration of organic sludge is achieved by the sludge dehydration agent comprising the amphoteric polymer containing the acrylate type quaternary ammonium base-containing monomer unit, the methacrylate type quaternary ammonium base-containing monomer unit, a (meth)acrylic acid unit, an acrylamide unit and a crosslinking agent unit in a specific ratio. Further, organic sludge is dehydrated by using the amphoteric polymer after the pH thereof is adjusted to 3-5 to make it possible to achieve an efficient dehydration method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] After this invention adds inorganic coagulant to organic sludge, adjusts pH to 3 or more and less than 5, adds the aforementioned amphoteric macromolecule and is mixed with the sludge dehydrating agent which consists of an amphoteric macromolecule which has a detailed specific cation nature composition unit, an anionic composition unit, and a Nonion nature composition unit about a sludge dehydrating agent and the sludge dehydration method, it relates to the dehydration method of sludge which consists of dehydrating with a dehydrator.

[0002]

[Description of the Prior Art] although the cation nature macromolecule dehydrating agent is conventionally used for dehydration processing of sludge independently -- an increase and sludge of a recent-years and sludge yield -- it cannot necessarily be satisfied [with the conventional cation nature macromolecule dehydrating agent] of a processing state with aggravation of a character in respect of that a limitation is in the throughput of sludge, the detachability from the filter cloth of a dehydration cake water content, SS recovery, and a cake, etc., and the improvement is called for Although the amphoteric macromolecule dehydrating agent is variously proposed in order to improve the fault of the cation nature macromolecule dehydrating agent of these former, these amphoteric macromolecule dehydrating agents may not necessarily be satisfied fully. For example, the amphoteric macromolecule dehydrating agent (JP, 62-205112, A) which has the (1) third class amino group, the amphoteric macromolecule dehydrating agent (JP, 53-149292, A) containing the (2) fourth class ammonium, the amphoteric macromolecule dehydrating agent (JP, 3-18900, A) containing (3) 3 class and the fourth class, etc. are indicated. However, it sets to the amphoteric macromolecule dehydrating agent of the above (1). Although it excels in cohesiveness compared with the conventional cation nature macromolecule dehydrating agent and big condensation flocks are formed, sludge with high pH, such as a digested sludge of sewage coconut urine, is received. A performance falls remarkably on the problem of the dissociation state of the third class amino group, pH -- including -- sludge, such as sludge concentration, -- a character -- when it is easy to be influenced and it is not made as for the stable processing to change, there is a fault, like compared with the cation nature macromolecule dehydrating agent conventional at the point of the stability of powder or the product in a solution state, it is inferior Moreover, in the amphoteric macromolecule dehydrating agent of the above (2), that the detachability of the cake from a filter cloth with a high cake water content with many required addition of a certain thing to cohesive force is bad etc. has many points which should be improved compared with the conventional cation nature macromolecule dehydrating agent with good and product stability compared with the amphoteric macromolecule dehydrating agent containing the third class amino group. On the other hand, although the fault in which ** (1) and the dehydrating agent of (2) have the amphoteric macromolecule dehydrating agent of the above (3) improves, the improvement is called for not on the occasion of the point of a required addition, and the level which can still be satisfied in respect of a cake water content but on the occasion of utilization.

[0003] Meanwhile, improvement of an amphoteric macromolecule dehydrating agent is also advanced. For example, the amphoteric macromolecule of dialkylamino ethyl acrylate and dialkylamino ethyl methacrylate which contains both of quarternary-ammonium-salt machines, respectively is also proposed, and the amphoteric macromolecule dehydrating agent which JP,3-293100,A contains both and contains especially 1-5 mol % of methacrylate is indicated. Moreover, methacrylate content of JP,7-256299,A is high, an amphoteric macromolecule dehydrating agent with high cation nature machine content is indicated, acrylate content of JP,7-256300,A is high, and the amphoteric macromolecule dehydrating agent with high anionic machine content is indicated.

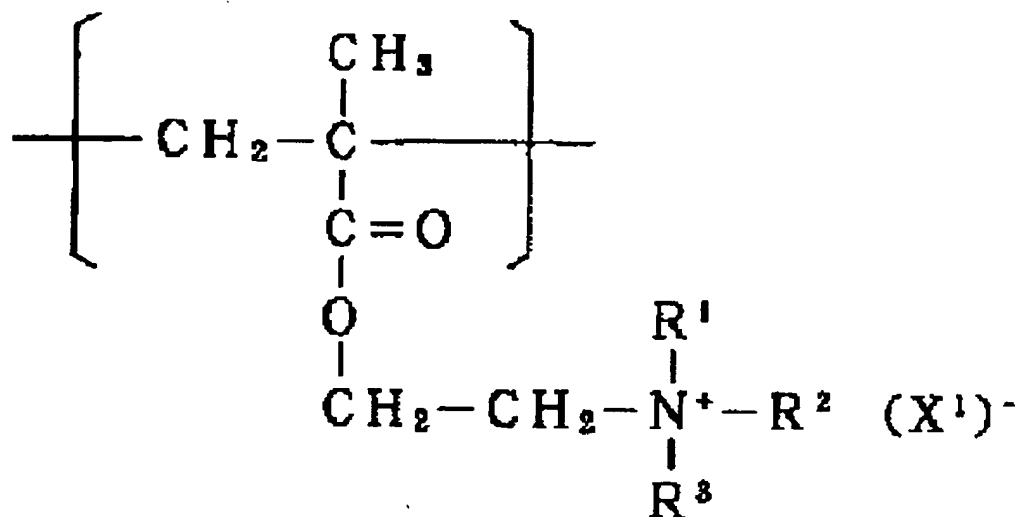
[0004] Furthermore, the amphoteric macromolecule which performed bridge formation processing into the molecule is examined broadly in recent years. In case the nature sludge of organic is dehydrated with a belt press or the filter press, in order to obtain good detachability, such a crosslinked polymer demonstrates an effect in many cases. In order that methacrylate is disadvantageous when compounding the amphoteric macromolecule which reactivity was falling a little, and methacrylate made especially the cross linking agent live together compared with acrylate, and performed bridge formation processing, if it sees in polymerization reaction, and polymerization reaction may also progress [the way of acrylate] promptly, crosslinking reaction occurs, and it is **. [0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to develop the dehydrating agent which can realize the state of aggregation which faces the purpose of this invention developing the sludge dehydrating agent for a belt press or the filter presses, and has good filterability and filter cloth detachability, The polymerization method which compounds efficiently the amphoteric macromolecule which has a crosslinking bond in the molecule which has the cation nature machine which consists of an acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer and a methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer under cross-linking-agent coexistence is offered. It is offering the method of using the amphoteric macromolecule dehydrating agent furthermore, and dehydrating organic sludge efficiently.

[0006]

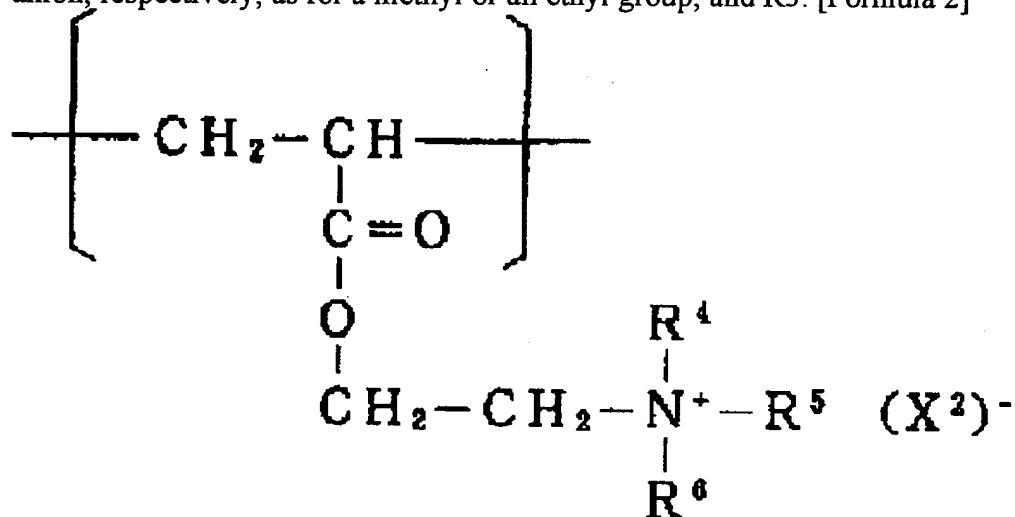
[Means for Solving the Problem] Under a polyfunctional monomer, an anionic monomer, and Nonion nature monomer coexistence, by carrying out the strong polymerization of a methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer and the acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer at a specific rate, efficiently, it turns out that the amphoteric macromolecule to which a crosslinking bond exists in a molecule is compoundable, and this invention person reached the following invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. Namely, composition unit [as which invention of the claim 1 of this invention is expressed in the following general formula (1)] 5 - 30-mol %, Composition unit [which is expressed with the composition unit 10 expressed with a general formula (2) - 50 mol % and a general formula (3)] 5 - 20-mol %, The 0-80 mol % and cross-linking monomer composition unit of acrylamide composition units contains 0.0001-0.02-mol % to the macromolecule whole quantity, respectively. (Meta) And when setting to a, b, and c mol % of the composition unit expressed with aforementioned general formula (1) - (3), respectively, a, b, and c are $0.9 > b/(a+b)$, and it is the sludge dehydrating agent which consists of an amphoteric macromolecule characterized by having the relation which fulfills the conditions of $0.5 > c/(a+b)$.

[Formula 1]



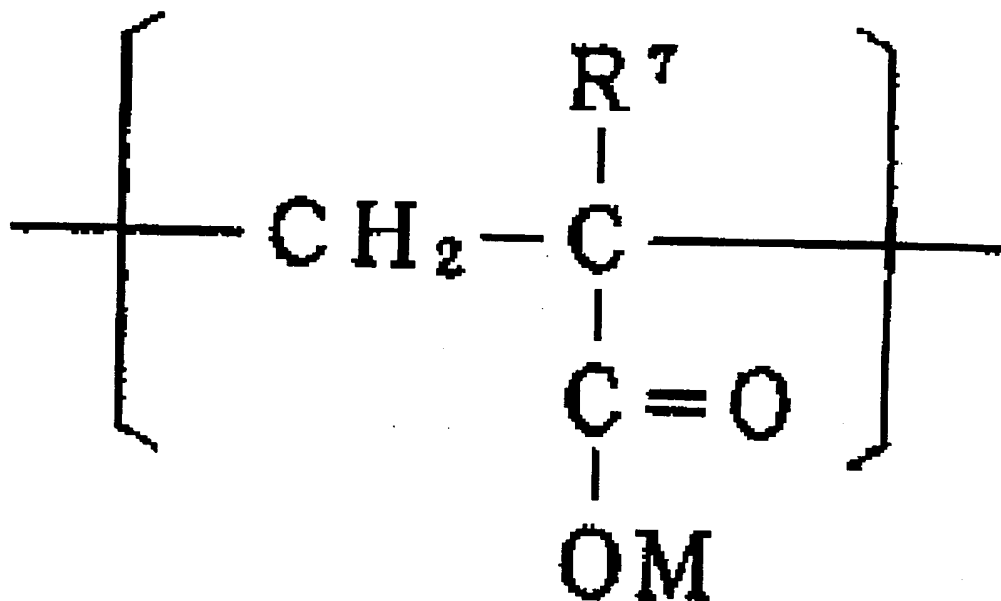
General formula (1)

As for R¹ and R², the alkyl of carbon numbers 1-3 and an alkoxy group or a benzyl, and X¹ express an anion, respectively, as for a methyl or an ethyl group, and R³. [Formula 2]



General formula (2)

As for R⁴ and R⁵, the alkyl and alkoxy group, or benzyl X² of carbon numbers 1-3 expresses an anion, respectively, as for a methyl or an ethyl group, and R⁶. [Formula 3]



General formula (3)

In R⁷, hydrogen or a methyl group, and M express a cation, respectively. [0007] Invention of a claim 2 is the claim 1 characterized by the weight average molecular weight of a molecule being 2 million-15 million, or a sludge dehydrating agent given in 2.

[0008] Invention of a claim 3 is a sludge dehydrating agent according to claim 1 to 3 characterized by the bird clapper under the organic solvent of a non-miscibility, and oil-soluble emulsifier existence from the water-type emulsion in an oil to which the aforementioned amphoteric macromolecule makes the organic solvent a continuous phase, and makes amphoteric macromolecule solution a discontinuous phase at water.

[0009] After invention of a claim 4 adds inorganic coagulant to organic sludge, adjusts pH to 3 or more and less than 5, adds an amphoteric macromolecule according to claim 1 to 3 and is mixed, it is the dehydration method of characterizing [it]-by dehydrating with dehydrator sludge.

[0010]

[Embodiments of the Invention] The amphoteric macromolecule compounded by carrying out the polymerization of a methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer and the acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer at a specific rate under the polyfunctional monomer of this invention, an anionic monomer, and Nonion nature monomer coexistence is specifically compoundable with the following operations. That is, after preparing the solution with which a polyfunctional monomer, an anionic monomer, a Nonion nature monomer, a methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer, and an acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer coexist and setting pH to 2-5, a polymerization is carried out by the well-known polymerization method. As a polymerization method, after carrying out a polymerization by aqueous polymerization, the water-type emulsion polymerization in an oil, the water-type distribution polymerization in an oil, the distribution-among salt water polymerization, etc., can be made arbitrary product gestalten, such as solution, dispersion liquid, an emulsion, or powder. As most desirable gestalt, a dryness process is unnecessary, concentration is raised and the water-type emulsion polymerization article in an oil also with short dissolution time is suitable.

[0011] At least one kind of surfactant which has an amount and HLB effective in forming water, the oil which consists of water and a hydrocarbon of a non-miscibility at least, and the water-type emulsion in an oil for the monomer mixture which consists of a KACHIONN nature monomer or a cation nature monomer, and a monomer that can be copolymerized as the manufacture method of the water-type macromolecule emulsion in an oil is mixed, and after strong-stirring and making the water-type emulsion in an oil form, it compounds by carrying out a polymerization.

[0012] As an example of an oil which consists of a hydrocarbon used as a dispersion medium, mineral oil, such as paraffin or lamp oil, gas oil, and middle oil, these and the hydrocarbon system synthetic oils which have properties, such as the boiling point of the same range and viscosity, substantially, or such mixture are raised.

[0013] as the example of at least one kind of surfactant which has an amount and HLB effective in forming the water-type emulsion in an oil -- the Nonion nature surfactant of HLB 3-11 -- it is -- as the example -- sorbitan monochrome -- me - TO, sorbitan monostearate, sorbitan monopalmitate, etc. are raised As an addition of these surfactants, it is 0.5 - 10 % of the weight to the water-type emulsion quantity in an oil, and is 1 - 5 % of the weight preferably.

[0014] The emulsion particle which added the hydrophilic interface Chemicals agent called phase inversion agent, and was covered by the film of an oil makes it easy to get used to water, and after a polymerization performs processing make an inner water soluble polymer easy to dissolve, dilutes it with water, and is used for each use. As an example of a hydrophilic interface Chemicals agent, it is a cation nature interface Chemicals agent and the Nonion nature interface Chemicals agent of HLB 9-15, and is a polyoxyethylene-alkyl-ether system etc.

[0015] As polymerization concentration, if it is 8 - 15 % of the weight if it is aqueous polymerization, and it is 10 - 12 % of the weight preferably and it is the water-type emulsion polymerization in an oil, or a water-type distribution polymerization in an oil, it is 20 - 50 % of the weight, is 25 - 40 % of the weight preferably, and if it is a distribution-among salt water polymerization, is 20 - 30 % of the weight preferably 15 to 35% of the weight. As polymerization temperature, it is 0-80 degrees C, and preferably, it is 20-40 degrees C most preferably, and 20-50 degrees C of polymerization temperature are suitably set up by selection of composition of a monomer, a polymerization method, and an initiator.

[0016] As an example of the methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer to be used, a METAKURO yloxy ethyl trimethylammonium salt, a METAKURO yloxy ECHIRUTORI ethylammonium salt, a METAKUROIRUOKISHI ethyl dimethyl ethylammonium salt, a METAKURO yloxy ethyl dimethylbenzyl ammonium salt, etc. are raised. Moreover, as an example of an acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer, an AKURO yloxy ethyl trimethylammonium salt, an AKURO yloxy ECHIRUTORI ethylammonium salt, an AKUROIRUOKISHI ethyl dimethyl ethylammonium salt, an AKURO yloxy ethyl dimethylbenzyl ammonium salt, etc. are raised. If a Nonion nature monomer carries out an example, they are an acrylamide or a meta-acrylamide. Furthermore, as an example of an anionic monomer, they are an acrylic acid or a methacrylic acid.

[0017] When the ratio of the most important methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer and an acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer is explained, it is raising the ratio of an acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer as a feature of this invention. Conventionally, the water content of a dehydration cake fell, the methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer by which the methyl group joined together and the hydrophobic property increased in NI pile combination a little was made useful, and there was an inclination which copolymerizes many methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomers in dehydration of a belt press etc. also in the amphoteric macromolecule containing both a methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer and an acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer. However, there is sludge unsolvable only by increasing the ratio of a methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer. In this case, the crosslinking bond has been considered in introductory etc. The methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer was not able to introduce a crosslinking bond in many cases efficiently, even if polymerization reactivity fell a little, therefore lived the cross linking agent together compared with the acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer.

[0018] Therefore, in this invention, the ratio of an acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer is made [many]. That is, when the composition unit of a methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer is expressed with a mol % and the composition

unit of an acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer is expressed with b mol %, a is [5-20b] 20-40. Moreover, both ratio is $1 < b/(a+b) < 0.5$. When the composition unit of an anionic monomer is furthermore made into c mol % at this time, c is 5-20 and the ratio of an anionic monomer composition unit and mol % of the composition unit sum total of a cation nature monomer is $0.5 > c/(a+b) > 0.1$.

[0019] A radical polymerization initiator is used for the polymerization initiator used when compounding the amphoteric macromolecule of this invention. as the example -- an azo system, a peroxide system, and a redox system -- either can carry out a polymerization As an example of an oil-soluble azo system initiator, - azobis (2-methyl butyronitrile), and - azobisisobutyronitril, and 2 and 2'1, 1'-azobis (cyclohexane carbonitrile), 2, and 2'2, 2'-azobis (2-methyl propionate) etc. is raised, and it dissolves in a **** solubility solvent and adds. As an example of a water-soluble azo system initiator, - azobis [2-(5-methyl-2-imidazoline-2-IRU) propane] dihydrochloride, and 2 and 2'-azobis (amidinopropane) dihydrochloride, 2, and 2'4, 4'-azobis (4-cyano valeric acid) etc. is raised. Moreover, as an example of a redox system, combination with peroxy disulfuric-acid ammonium or a potassium and a sodium sulfite, a sodium hydrogensulfite, a trimethylamine, a tetramethylethylenediamine, etc. is raised. Furthermore as an example of a peroxide, pel OKUSO disulfuric-acid ammonium, a hydrogen peroxide, benzoyl pel oxide, lauroyl pel oxide, octanoyl pel oxide, SAKUSHI nick pel oxide, t-butylperoxy-2-ethylhexanoate, etc. can be raised.

[0020] The cross linking agents to be used are heat cross-linking monomers, such as multi-unsaturation monomers [, such as N and N-methylene screw acrylamide, ethylene glycol di(meth)acrylate, and pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate,] or N, and N-dimethyl acrylamide or N, and N-diethyl acrylamide. The content in the inside of the amphoteric macromolecule of these cross linking agents is 0.0001-0.02-mol % to an overall-height molecule composition unit, and is 0.0001-0.002-mol % preferably. Less than [0.0001 mol %], it is hard to discover the effect of bridge formation as a dehydrating agent, and if higher than 0.02-mol %, a macromolecule tends to become water-insoluble nature, such as gelling, and cannot use it for it.

[0021] As an index showing change of physical properties over which the macromolecule by the cross linking agent constructed the bridge, it is based on the viscosity measured with the rotational viscometer in macromolecule pure 0.5% the concentration and 1 convention brine per part. the case of this invention -- other polymerization conditions -- all -- the same -- criteria [time / of cross-linking-agent additive-free] -- carrying out -- a cross linking agent -- all monomers -- 0.0001-mol % -- addition reduces the aforementioned viscosity 20% The aforementioned viscosity falls that the addition of a cross linking agent is 0.00005-mol % only 5 to 10%. As for the aforementioned viscosity, an addition falls 20 to 50% at 0.0002-0.001-mol %. Moreover, if there are more cross linking agents than 0.02-mol %, gelling and insolubilization will tend to take place. However, this addition is one standard and changes with polymerization conditions. Therefore, it is required to decide an addition to be fitness suitably according to polymerization conditions.

[0022] As molecular weight of the sludge dehydrating agent which consists of an amphoteric macromolecule of this invention, it is 2 million-150 million as weight average molecular weight, and is 3 million-10 million preferably. Less than by 2 million, cohesiveness runs short, dehydrating becomes poor, if higher than 15 million, viscosity will increase too much, dispersibility becomes bad, and dewaterability ability falls.

[0023] Although applicable sludge is organic sludge, such as an excess sludge generated when [, such as a paper industry sewage, chemical-industry drainage and food-stuff-industry drainage,] biological treatment is carried out or a raw sludge of a municipal wastewater, a mixed raw sludge, an excess sludge, and a digested sludge, most suitable sludge is biological-treatment sludge of food-stuff-industry drainage.

[0024] the amphoteric macromolecule which the aforementioned sludge becomes from the cross-linking monomer, the acrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer, the methacrylate system quarternary-ammonium-salt machine content monomer, acrylic acid (meta), and acrylamide of this invention -- although it can process even if independent, if inorganic coagulant is used together, an

effect is further discovered and efficient sludge dehydration can be carried out As an example of inorganic coagulant, an aluminum sulfate, a ferric chloride, a polyaluminium chloride, poly ferric chloride, etc. are raised, previously, after addition and mixture, addition mixture of the amphoteric macromolecule of this invention is carried out to sludge, and these inorganic coagulant is sent to a dehydrator at it. As an addition of inorganic coagulant, it is 500 ppm - about 10000 ppm by the weight to a sludge solid content, and is 1000-5000 ppm preferably.

[0025] Moreover, the sludge-disposal method of this invention adds the sludge dehydrating agent which adjusts pH of sludge less than to five, and consists of an amphoteric macromolecule. Although there is an inclination for Sludge pH to fall when the above-mentioned inorganic coagulant is added, it is efficient, if organic or an inorganic acid is added and pH is lowered, when not falling. Moreover, the addition of the amphoteric macromolecule of this invention is 0.1 - 1.0% by the weight to a sludge solid content, and is 0.2 - 0.5% preferably. Although the sludge dehydrating agent and the sludge dehydration method of this invention can apply a dehydrator to a belt press, a screw press, the filter press, etc., it is suitable for especially the belt press.

[0026]

[Example] Hereafter, although an example and the example of comparison explain this invention in more detail, this invention is not restrained by the following examples unless the summary is exceeded.

[0027] (Synthetic example -1) Sorbitan monochrome olate 6.0g and 0.6g of the poly ricinoleic acids / polyoxyethylene block copolymerization objects were taught to isoparaffin 126.0g of boiling point 190degreeC or 230 degreeC, and it was made to dissolve in the reaction vessel equipped with the agitator and the temperature controller. 83.2g of deionized water and 23.6g of 60% (AAC and brief sketch) solution of acrylic acids were mixed independently, and equivalent neutralization of this was carried out in 22.4g of sodium-hydroxide solution 35%. After neutralization, 126.7g of 80% (Following DMQ and brief sketch) solution of acryloyloxyethyl trimethylammonium chlorides, 34.0g of 80% (Following DMC and brief sketch) solution of methacryloyloxy-ethyl trimethylammonium chlorides, 65.1g of acrylamide (AAM and brief sketch) 50% solution, N, 0.5g of N-methylene screw acrylamide (MBA and brief sketch) 0.1% solution. It was made to mix and dissolve, pH was adjusted to 4.01, solution was mixed with the oil, and stirring emulsification was carried out for 15 minutes by 1000rpm with the homogenizer. MBA of the monomer composition at this time is 0.00025-mol % to DMQ/DMC/AAC/AAM=40/10/15/35 (mol %) and all monomers.

[0028] After adding 0.55g (0.025 % of the weight of opposite monomers) of isopropyl alcohol 10% solution to the obtained emulsion, keeping the temperature of a monomer solution at 25-28 degrees C and performing a nitrogen purge for 30 minutes, 0.35g (0.02 % of the weight of opposite monomers) of 10% solution of 2 and 2' azobis [-] [2-(5-methyl-2-imidazoline-2-IRU) propane] dihydrochloride was added, and polymerization reaction was made to start. The polymerization of the reaction temperature was carried out at 26**2 degrees C for 8 hours, and the reaction was completed. It considered as the sample (sample -1) with which carries out addition mixture of the polyoxyethylene TORIDESHIRUE-Tell 10.0g (2.0 % of the weight of opposite liquid) as a phase inversion agent, and an examination is presented at the generated water-type emulsion in an oil after the polymerization. Moreover, weight average molecular weight was measured with the determination-of-molecular-weight vessel (DLSmade from Otsuka electron- 7000) by the static light scattering measurement. A result is shown in Table 1.

[0029] (Synthetic example 2) By the same operation as the synthetic example 1, the water-type amphoteric macromolecule emulsion in an oil of the composition which consists of DMQ/DMC/AAC/AAM=30/20/15/35 (sample -2), 45/15/20/20 (sample -3), 55/25/20/0 (sample -4), and 10/5/5/80 (sample -5) (all are mol %), respectively was compounded. A result is shown in Table 1.

[0030] (Example of comparison composition) The polymerization was carried out without adding N and N-methylene screw acrylamide, and also comparison -1 - comparison -5 were compounded by the same operation as the synthetic example 1.

[0031]

[Examples 1-5] municipal-wastewater mixture raw-sludge (pH 6.89 total ss part 40,300 mg/L) 200mL -- a PORIBI-car -- extracting -- the poly ferric chloride -- 2300 ppm of solid contents for sludge -- adding -

- beaker moving -- **** -- it carried out five stirring The sludge pH at this time was 4.72. an amphoteric macromolecule [in / this invention of Table 1 / next], a sample -1 - a sample -5 -- 4000 ppm of solid contents for sludge -- adding -- beaker moving -- **** -- after carrying out ten stirring, it filtered through the filter cloth (product made of nylon) of T-1179L, and the amount of filtrate of 45 seconds after was measured Moreover, the indirect desulfurization water of the filtered sludge is carried out by press ** 2 kg/m² for 1 minute. Then, filter cloth detachability and cake self-support nature (the hardness, water content, and relation of a dehydration cake) were checked by viewing, and the cake water content (it dries 20 hr at 105 degrees C) was measured. A result is shown in Table 2.

[0032]

[The examples 1-9 of comparison] It is the same test operation as examples 1-5 about the examination using only the sample -1 and the sample -3 respectively without using together the examination using the sample of the example of comparison composition of Table 2, and the amphoteric macromolecule of comparison -1 - comparison -5, and inorganic coagulant, and the examination which added the addition of inorganic coagulant 1200 ppm of body sludge solid contents further, adjusted pH of sludge to 6.20 and added the sample -1 and the sample -3. It carried out. A result is shown in Table 2.

[0033]

[Examples 6-10] food-processing waste water excess-sludge (pH 6.65 total ss24,000 mg/mL) 200mL -- a PORIBI-car -- extracting -- the poly ferric chloride -- 1600 ppm of solid contents for sludge -- adding -- beaker moving -- **** -- it carried out five stirring The sludge pH at this time was 4.22. an amphoteric macromolecule [in / this invention of Table 1 / next], a sample -1 - a sample -5 -- 5000 ppm of solid contents for sludge -- adding -- beaker moving -- **** -- after carrying out ten stirring, it filtered through the filter cloth (product made of nylon) of T-1179L, and the amount of filtrate of 45 seconds after was measured Moreover, the indirect desulfurization water of the filtered sludge is carried out by press ** 2 kg/m² for 1 minute. Then, filter cloth detachability and cake self-support nature (the hardness, water content, and relation of a dehydration cake) were checked by viewing, and the cake water content (it dries 20 hr at 105 degrees C) was measured. A result is shown in Table 3.

[0034]

[The examples 10-18 of comparison] It is the same test operation as examples 11-20 about the examination using only the sample -3 and the sample -5 respectively without using together the examination using the sample of the example of comparison composition of Table 2, and the amphoteric macromolecule of comparison -1 - comparison -5, and inorganic coagulant, and the examination which added the addition of inorganic coagulant 700 ppm of body sludge solid contents further, adjusted pH of sludge to 6.10 and added the sample -3 and the sample -5. It carried out. A result is shown in Table 3.

[0035]

[Table 1]

試料名	DMC	DMQ	AAC	AAM	b /(a+b)	c /(a+b)	分子量	粘度	比較値
試料-1	10	40	15	35	0.8	0.3	780	95	0.78
試料-2	20	30	15	35	0.6	0.3	570	76	0.70
試料-3	15	45	20	20	0.75	0.33	700	117	0.65
試料-4	25	55	20	0	0.69	0.25	810	88	0.75
試料-5	5	10	5	80	0.67	0.33	670	125	0.60
比較-1	10	40	15	35	0.8	0.3	715	125	1.0
比較-2	20	30	15	35	0.6	0.3	490	108	1.0
比較-3	15	45	20	20	0.75	0.33	650	180	1.0
比較-4	25	55	20	0	0.69	0.25	680	117	1.0
比較-5	5	10	5	80	0.67	0.33	600	208	1.0

DMC: Methacryloyloxy ethyl trimethylammonium chloride DMQ: acryloyloxyethyl

trimethylammonium chloride AAC: An acrylic acid, a AAM:acrylamide, and a molecular weight:unit are 10,000, a water-type emulsion in a fluidity-like;EM:oil, and AQ:solution. [0036]

[Table 2]

実施例	試料名-1	無機凝集剤	45 秒後 濾液量	濾布剥離性	ケキ支持性	ケキ含水率
1	試料-1	2300	1 4 8	○	○	7 6 . 2
2	試料-2	2300	1 4 2	○	○	7 6 . 7
3	試料-3	2300	1 5 0	○	○	7 6 . 0
4	試料-4	2300	1 4 5	○	○	7 6 . 3
5	試料-5	2300	1 4 0	○	○	7 6 . 8
比較例						
1	比較-1	2300	1 2 4	△	△	7 8 . 5
2	比較-2	2300	1 3 5	△	△	7 7 . 9
3	比較-3	2300	1 3 0	△	△	7 8 . 0
4	比較-4	2300	1 2 0	×	×	7 9 . 1
5	比較-5	2300	1 2 0	×	×	7 8 . 6
6	比較-1	無添加	1 1 0	×	×	7 9 . 5
7	比較-3	無添加	1 1 5	×	×	7 9 . 2
8	比較-1	1200	1 2 5	△	△	7 8 . 5
9	比較-3	1200	1 2 5	△	△	7 8 . 2

Inorganic-coagulant addition: ppm (solid content for sludge)

The amount of filtrate: mL, cake water-content:% of the weight, [0037]

[Table 3]

実施例	試料名-1	無機凝集剤	45 秒後 濾液量	濾布剥離性	ケキ支持性	ケキ含水率
6	試料-1	1800	1 6 5	○	○	7 8 . 3
7	試料-2	1800	1 6 0	○	○	7 8 . 0
8	試料-3	1800	1 6 8	○	○	7 7 . 9
9	試料-4	1800	1 6 3	○	○	7 8 . 4
1 0	試料-5	1600	1 5 7	○	○	7 8 . 5
比較例						
1 0	比較-1	1800	1 3 3	×	×	8 0 . 2
1 1	比較-2	1800	1 4 0	×	×	8 0 . 5
1 2	比較-3	1800	1 4 0	×	×	8 0 . 8
1 3	比較-4	1800	1 3 5	×	×	8 0 . 1
1 4	比較-5	1800	1 3 0	×	×	8 0 . 4
1 5	比較-3	無添加	1 2 3	×	×	8 1 . 6
1 6	比較-5	無添加	1 2 7	×	×	8 1 . 9
1 7	比較-3	700	1 4 0	△	△	7 9 . 7
1 8	比較-5	700	1 4 6	△	△	7 9 . 5

The amount of filtrate: mL, cake water-content:% of the weight, and inorganic coagulant addition:ppm

(solid content for sludge)

[Translation done.]

Japan Patent Office is not responsible for any

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

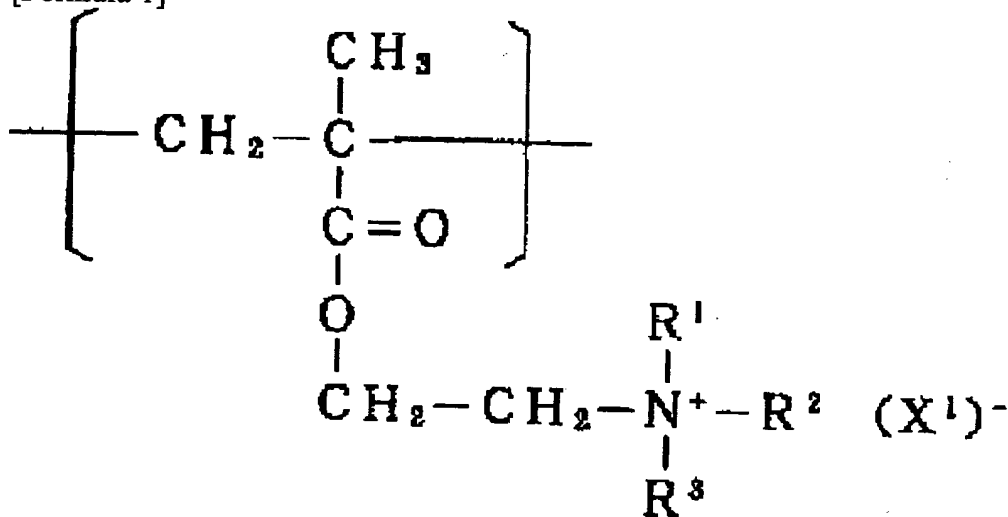
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

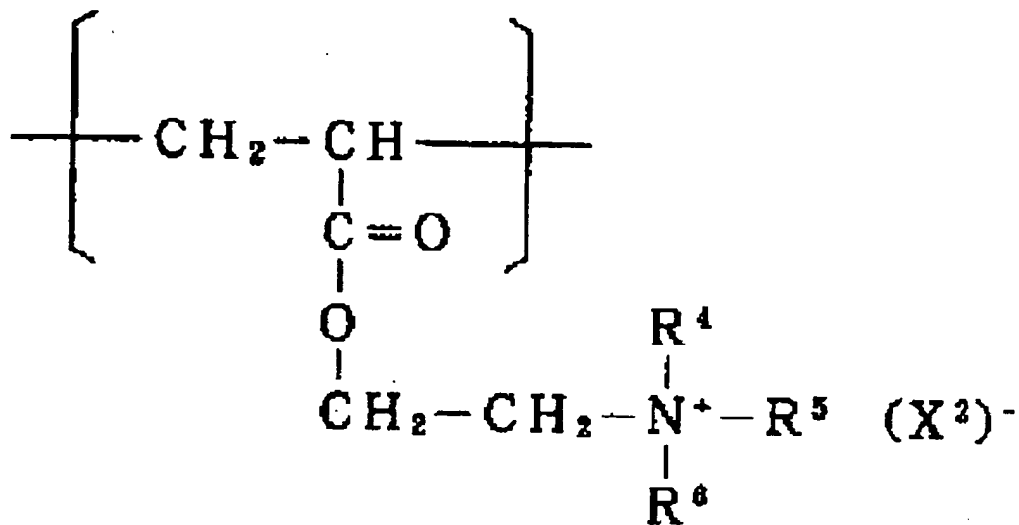
[Claim 1] Composition unit [which is expressed with the composition unit 5 expressed with the following general formula (1) - 30 mol % and a general formula (2)] 10 - 50-mol %, The composition unit 5 expressed with a general formula (3) - 20-mol the % and acrylamide (meta) composition unit 0 - a 80-mol % and cross-linking monomer composition unit contain 0.0001 - 0.02-mol % to the macromolecule whole quantity, respectively. And the sludge dehydrating agent which a, b, and c are $0.9 > b/(a+b)$, and consists of an amphoteric macromolecule characterized by having the relation which fulfills the conditions of $0.5 > c/(a+b)$ when setting to a, b, and c mol % of the composition unit expressed with aforementioned general formula (1) - (3), respectively.

[Formula 1]



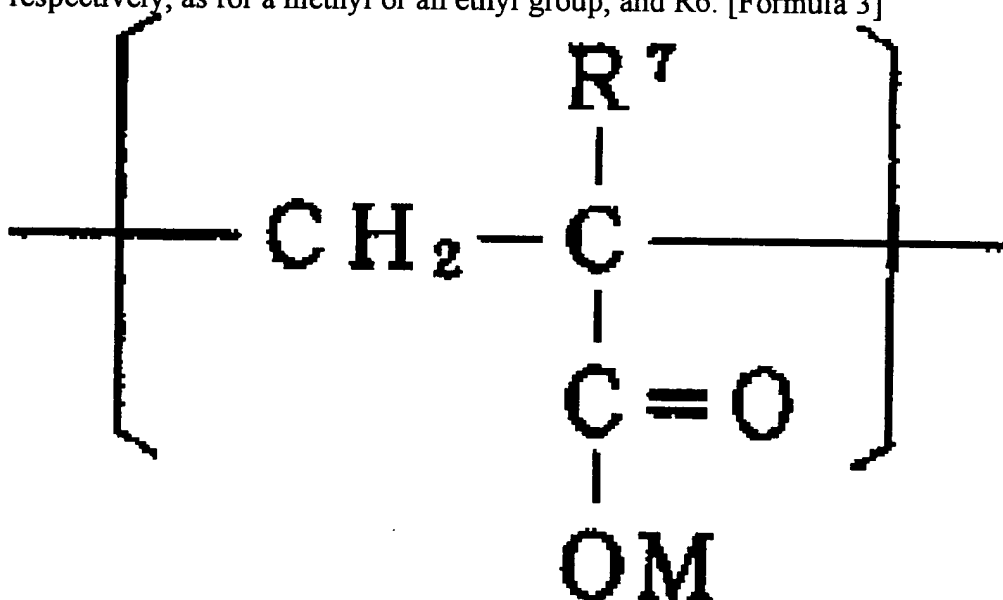
General formula (1)

As for R¹ and R², the alkyl of carbon numbers 1-3 and an alkoxy group or a benzyl, and X¹ express an anion, respectively, as for a methyl or an ethyl group, and R³. [Formula 2]



General formula (2)

As for R⁴ and R⁵, the alkyl and alkoxy group, or benzyl X² of carbon numbers 1-3 expresses an anion, respectively, as for a methyl or an ethyl group, and R⁶. [Formula 3]



General formula (3)

In R⁷, hydrogen or a methyl group, and M express a cation, respectively. [Claim 2] The sludge dehydrating agent according to claim 1 characterized by the weight average molecular weight of the aforementioned amphoteric macromolecule being 2 million-15 million.

[Claim 3] The claim 1 characterized by the bird clapper under the organic solvent of a non-miscibility, and oil-soluble emulsifier existence from the water-type emulsion in an oil to which the aforementioned amphoteric macromolecule makes the organic solvent a continuous phase, and makes amphoteric macromolecule solution a discontinuous phase at water, or a sludge dehydrating agent given in 2.

[Claim 4] The dehydration method of characterizing [it]-by dehydrating with dehydrator sludge after adding inorganic coagulant to organic sludge, adjusting pH to 3 or more and less than 5, adding an amphoteric macromolecule according to claim 1 to 3 and mixing.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)